

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 86117354.0

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 08 F 220/56**  
**C 02 F 1/56**

⑳ Anmeldetag: 12.12.86

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf Berichtigung der Beschreibung liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens von der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen werden.

③① Priorität: 19.12.85 DE 3544909

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.07.87 Patentblatt 87/29

④④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: **Chemische Fabrik Stockhausen GmbH**  
**Bäckerpfad 25**  
**D-4150 Krefeld(DE)**

⑦② Erfinder: **Hartan, Hans-Georg, Dr. Dipl.-Chem.**  
**Vogelsang 171**  
**D-4178 Kervelaer 4(DE)**

⑦③ Erfinder: **Landscheidt, Alfons, Dr. Dipl.-Chem.**  
**Lefarthstrasse 11**  
**D-4150 Krefeld(DE)**

⑦④ Vertreter: **Klöpsch, Gerald, Dr.-Ing.**  
**An Gross St. Martin 6**  
**D-5000 Köln 1(DE)**

⑤④ **Copolymere aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid als Flockungsmittel und Verfahren zum Entwässern von Klärschlämmen unter Verwendung dieser Flockungsmittel.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Copolymere aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid als Flockungsmittel und ein Verfahren zum Entwässern von Klärschlämmen, die bei der mechanisch-biologischen Reinigung kommunaler industrieller Abwässer entstehen unter Verwendung von Copolymeren aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid als Flockungsmittel.

## B E S C H R E I B U N G

Die Erfindung betrifft Copolymere aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid als Flockungsmittel und ein Verfahren zum Entwässern von Klärschlämmen, die bei der mechanischen/biologischen Reinigung kommunaler und industrieller Abwässer entstehen unter Verwendung von Copolymeren aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid als Flockungsmittel.

Mit jeder Abwasserreinigung fällt zwangsläufig Klärschlamm an. Dieser Klärschlamm besteht in Abhängigkeit vom Reinigungsprozeß zum überwiegenden Teil aus Wasser und darin dispergiertem organischen Material.

Ein typischer ausgefaulter Schlamm einer kommunalen Kläranlage hat einen Wassergehalt von 95 %, davon sind ca. 70 % als Hohlraumwasser, ca. 22 % als Kapillarwasser und ca. 8 % als Innenwasser vorhanden. Als Folge des hohen Anteils organischer Bestandteile ist ein solcher Klärschlamm durch negative Ladungen an den Partikeloberflächen stabilisiert: eine Reduzierung des Wasseranteils ist nur durch Anwendung starker physikalisch/chemischer Kräfte möglich.

Bei der maschinellen Entwässerung von feststoffhaltigen Trüben werden zur Beschleunigung der Wasserabgabe Flockungsmittel zugesetzt. Diese Flockungsmittel sind bei Feststoff/Flüssigsystemen, wie sie bei der Abwasserreinigung auftreten, in der Regel Polymere aus kationisierten Acrylsäurederivaten oder

Methacrylsäureestern bzw. Copolymerisate dieser Ester aus Acrylamid.

Durch diese Flockungsmittel wird eine Destabilisierung der Feststoffteilchen durch Ladungsausgleich sowie eine Agglomeration der Feinstpartikel und damit die Bildung größerer Flocken erreicht. Das dabei frei werdende Wasser - das Hohlraum - sowie ein Teil des Kapillarwassers - kann mit den üblichen Entwässerungsmaschinen, z.b. Siebbandpressen, Zentrifugen oder Kammerfilterpressen, abgetrennt werden.

Je nach Art des Schlammes und Wahl des Entwässerungsaggregates enthält der gebildete Schlammkuchen noch 60 bis 85 % Wasser.

Die zur Flockung von Klärschlämmen im allgemeinen eingesetzten Polymere auf Basis kationisierter Acrylsäure- oder Methacrylsäureester zeigen eine Reihe von Nachteilen.

Für die Anwendung als Flockungsmittel müssen aus den Polymeren verdünnte 0,1 bis 0,3 %ige wäßrige Lösungen hergestellt werden. Diese Lösungen sind aufgrund der hydrolysenanfälligen Estergruppen nur sehr begrenzt lagerfähig.

In Lösewässern mit pH-Werten von 7,0 - 7,5 beträgt die Stabilitätsdauer bei Acrylderivaten nur einige Stunden, bei Methacrylderivaten ca. 24 Stunden.

Ein weiteres Problem ist bei der Flockung und Entwässerung von alkalischen Klärschlämmen gegeben. Sie entstehen bei der Stabilisierung von Klärschlämmen

mit Kalk oder z.B. auch bei der Erwärmung von Klärschlämmen auf ca. 80 bis 90°C. Auch hier ist ein effektiver Einsatz der erwähnten Flockungsmittel wegen der Esterhydrolyse nicht möglich.

Die üblichen Entwässerungsaggregate Zentrifuge, Siebhandpresse und Kammerfilterpresse stellen jeweils andere Anforderungen an die konventionellen Flockungsmittel. Zentrifugen erfordern aufgrund des großen Leistungseintrags, der bis zu  $30.000 \text{ W/m}^3$  Klärschlamm betragen kann, große scherstabile Flocken, die in der Regel durch extrem hochmolekulare Flockungsmittel gebildet werden. Die speziellen Anforderungen bei der Entwässerung mit Siebbandpressen werden dagegen durch druck- und walkstabile Flocken erfüllt, die bevorzugt durch Polymere mit niedrigem Polymerisationsgrad und unter Anwendung von schonenden Konditionierbedingungen mit Leistungseinträgen zwischen  $100$  und  $400 \text{ W/m}^3$  Klärschlamm gebildet werden.

Kammerfilterpressen wiederum erfordern druckstabile Flocken mit guter Drainierbarkeit. Dies wird mit hochmolekularen Flockungsmitteln und bei relativ schonenden Konditionierbedingungen erreicht.

Die bekannten Flockungsmittel auf der Basis von (Meth)-Acrylsäureestern sind nicht nur hydrolyseanfällig, ihre Wirksamkeit ist auch von den jeweiligen Konditionierbedingungen abhängig, d.h. Produkte, die unter Anwendung von schonenden Konditionierbedingungen mit niedrigen Leistungseinträgen ausreichende Flockungswirkung erzielen versagen bei anderen Konditionierbedingungen, die einen hohen Leistungsein-

trag erfordern. Die bekannten Flockungsmittel mußten daher speziell auf die jeweiligen Konditionierbedingungen zugeschnitten werden, ein universell einsetzbares Flockungsmittel für die unterschiedlichen Entwässerungsaggregate wäre zwar in hohem Maße erwünscht, war mit den bekannten Produkten jedoch bisher nicht zu realisieren.

In der US-PS 3,014,896 werden Copolymere aus Dimethylaminopropylacrylamid (DMAPAA) und Acrylamid (ACA) und ihre Verwendung als Hilfsmittel zur Schlammentwässerung beschrieben, deren erreichbare Viskosität einer 25 %igen wäßrigen Polymerlösung jedoch nur 60 mPa.s erreicht. Das DMAPAA dieser Copolymeren wird bevorzugt mit Essigsäure neutralisiert, da Mineralsäuren zu lediglich niedrigmolekularen Copolymeren mit entsprechend niedrigerer Flockungseffektivität führen sollen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die bekannten Flockungsmittel derart weiterzuentwickeln, bzw. zu verbessern, daß ein von den Konditionier- bzw. Entwässerungsbedingungen unabhängiges, d.h. bei unterschiedlichen Konditionier- und Entwässerungsbedingungen gleich gut wirksames Produkt erreicht wird, das hydrolysestabil ist und daher ausreichend lagerstabil ist und sich auch zur Flockung von alkalischen Schlämmen eignet.

Diese Erfindung wird gelöst durch die Merkmale des Kennzeichens von Anspruch 1.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate von ACA und DMAPAA, in denen das DMAPAA entweder mit Mineralsäure neutralisiert ist oder quarterniert ist, die einen

Anteil an kationischen Monomeren zwischen 4 und 80 Mol % und einen Quotienten aus Viskosität und molarem Anteil an kationischer Komponente von größer als 200 aufweisen, sind lagerstabil, zur Flockung von alkalischen Schlämmen geeignet und weisen unter allen Konditionierbedingungen hohe Flockenstabilität und damit gute Flockungswirkung auf. Sie sind somit für Konditionierbedingungen mit Leistungseinträgen zwischen 100 und 30.000 W/m<sup>3</sup> gleichermaßen geeignet.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate aus ACA und mit Mineralsäuren neutralisiertem oder quarterniertem DMAPAA können nach bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Erfindungswesentlich für die Erzielung des kritischen Quotienten aus Grenzviskosität und Molverhältnis von ACA zu DMAPAA  $> 200$  ist die Reinheit des DMAPAA. Dies muß im wesentlichen frei von bifunktionellen Verbindungen sein, d.h. ihr Anteil im DMAPAA darf nur sehr gering sein. Bifunktionelle Verbindungen bewirken Vernetzungen im Polymer und führen dadurch zur Bildung von wasserunlöslichen Bestandteilen, die die Produkteffektivität bei der Anwendung beeinträchtigen. So kann zum Beispiel aus DMAPAA durch Abspaltung von Dimethylamin N-Allylacrylamid entstehen. Um Copolymere mit dem oben erwähnten Quotienten zu erhalten, darf die Menge an N-Allylacrylamid 30 ppm nicht überschreiten.

Zur Durchführung der Copolymerisation des Dimethylaminopropylacrylamids mit Acrylamid wird zunächst das Salz der basischen Monomeren mit Säuren bzw. das Umsetzungsprodukt mit quarternierenden Agentien wie z.B. Methylchlorid oder Dimethylsulfat gebildet. Anschließend wird eine wäßrige Lösung des so kationi-

sierten Monomeren mit anteiligen Mengen Acrylamid hergestellt und durch Radikalpolymerisation polymerisiert. Die Polymerisation kann durch Redoxsysteme, z.B. dem System Natriumbisulfit/Kaliumperoxodisulfat, durch thermisch zerfallende Initiatoren wie z.B. Azo-biisobutyronitril oder auch durch photochemisch gebildete Radikale z.B. aus Benzoinisopropylether, initiiert werden.

Durch die Polymerisation wird in Abhängigkeit vom Wassergehalt eine hochviskose Lösung, ein gummiartiges Gel oder ein spröder Feststoff erhalten.

Nach Reduzierung des Wassergehaltes auf 5 - 15 % und Zerkleinerung werden die erfindungsgemäßen Produkte mit Korngrößen zwischen 0,1 und 1 mm erhalten.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der Copolymerisate von ACA und DMAPAA als Flockungsmittel in einem Verfahren zum Entwässern von Klärschlämmen, die bei der mechanisch/biologischen Reinigung kommunaler und industrieller Abwässer entstehen.

Für die Anwendung als Entwässerungshilfsmittel werden aus diesen Pulvern durch Einmischen in Wasser 0,1 bis 0,3 %ige Lösungen hergestellt.

Die Herstellung des Dimethylaminopropylacrylamids (DMAPAA) kann z.B. nach DE-OS 25 02 247 bzw. EP 0 070 425 durch Umsetzung von 1 Mol Acrylsäure bzw. Acrylamid mit 2 Mol Dimethylaminopropylamin und nachfolgende Pyrolyse erfolgen.

Herstellungsbeispiel 1:

Copolymerisat DMAPAA · HCL/Acrylamid (20/80 Mol %)

97 g N,N-Dimethylaminopropylacrylamid wurden in 660 g Wasser gelöst und mit 63 g 37 %iger Salzsäure sauer gestellt. Nach Zusatz von 180 g Acrylamid wurde die Lösung auf 55 °C aufgeheizt und die Polymerisation mit 100 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) gestartet. Nach 3-stündigem Stehen wurde das gelartige Copolymerisationsprodukt zerkleinert, getrocknet und zu einem weißen Pulver zermahlen.

Viskosität (1 %ige wäßr. Lösung): 1500 mPa.s

Grenzviskosität  $\eta$  = 980 ml/g

Quotient ( $\eta$  /Molverhältnis): 245

Herstellungsbeispiel 2:

Copolymerisat DMAPAA · CH<sub>3</sub> CL/Acrylamid (80/20 Mol%)

330 g DMAPAA · CH<sub>3</sub> CL (Dimethylaminopropylacrylamid, quarterniert mit Methylchlorid) und 29 g Acrylamid wurden in 541 g Wasser mit 200 mg Azobisisobutyroamidin (AIBA) versetzt und nach Durchleiten von Stickstoff 30 min mit einer Lampe (OSRAM HWL 250 Watt) bestrahlt. Das erhaltene Gel wurde bis auf einen Restwassergehalt von 9 % getrocknet und gemahlen.

Viskosität (1 % wäßr. Lösung): 1200 mPa.s

Grenzviskosität  $\eta$  = 57,5 ml/g

Quotient ( $\eta$  /Molverhältnis): 230



### Bestimmung des Entwässerungseffektes

Prinzip: Eine Probe von Kommunalschlamm wird mit einer Lösung des zu prüfenden Flockungsmittels versetzt und in der Flockungsvorrichtung von Figur 1 definierten Scherbedingungen unterworfen. Anschließend wird die geflockte Schlammprobe wie in Figur 2 gezeigt entwässert, indem die Zeit bestimmt wird, in der eine bestimmte Menge Filtrat gewonnen wird.

#### Durchführung:

500 ml des Kommunalschlammes werden in das Prüfgefäß (1) mit abnehmbarem Deckel gegeben und mit der abgemessenen Menge Flockungsmittellösung versetzt. Das Gefäß wird in die Rührvorrichtung (3; Vierfingerrührer) eingesetzt (siehe Figur 1), der regelbare Rührmotor (4), dessen Stromaufnahme mit einem Schreiber registriert, wird in Bewegung gesetzt und nach der Rührzeit aus dem Gerät herausgenommen. Aus der Stromaufnahme, die von der Viskosität des Schlammes und der Rührgeschwindigkeit abhängt, wird durch Differenzbildung mit der Leerstromaufnahme die zur Konditionierung eingetragene Leistung berechnet.

Die mit dem Flockungsmittel konditionierte Schlammprobe wird auf ein Sieb (4) mit Kunststoffsiebgewebe gegeben und das Filtrat in einem Meßzylinder (5) aufgefangen. Die Filtratmenge wird in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt (siehe Figur 2).

Es wurden folgende Parameter bestimmt bzw. beurteilt:

1. Flockengröße:

- 1 = sehr große Flocken  
5 = sehr kleine Flocken  
<1= sehr große, sehr stabile Flocken

2. Filtratmenge:

Bestimmung nach 10, 20, 30 und 60 Sekunden

3. Zentralklarheit:

Visuelle Beurteilung

1 = weiß, 5 = schwarz

4. Preßverhalten:

Der Filterkuchen wurde mit der Hand gepreßt und dadurch weiter entwässert. Die Druckstabilität des so erhaltenen Schlammkuchens wurde beurteilt.

1 = sehr gute Druckstabilität, der erhaltene Kuchen ist sehr formstabil und gibt durch Pressen weiteres Kapillarwasser gut ab.

5 = sehr geringe Druckstabilität, Kuchen läßt sich durch Pressen in der Hand nicht weiter entwässern.

Die Ergebnisse der Flockungsversuche mit erfindungsgemäßen Flockungsmitteln (kationische Komponente: DMAPAA) und bekannten Produkten (kationische Komponente DMAEA = Dimethylaminoethylacrylat) sind in folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Zur Verdeutlichung sind in der Tabelle die

erfindungsgemäßen Beispiele als "Erfindung", die  
nicht zur Erfindung gehörenden Vergleichsbeispiele  
als "Vergleich" bezeichnet.

Beispiel Nr.	Erfindung 1	Erfindung 2	Erfindung 3	Erfindung 4
Flockungsmittel kat. Komponente	DMAPAA·HCL	DMAPAA·HCL	DMAPAA·1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	DMAPAA· 1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Mol %	20	20	4	4
Quotient ( $\eta_{sp}/c$ )	245	245	200	200
Lösungs-Konz. %	0,1	0,1	0,1	0,1
Zugabemenge (ppm)	160	160	120	120
Schlammart	A	A	B	B
Konditionierung				
Rührgeschw. (UPM)	750	240	750	240
Rührdauer (sec)	10	60	10	60
aufgen. Leistung (W/m <sup>3</sup> )	3.900	400	3.900	400
Flockengröße	2	2	2	1
1) Filtratmenge (ml)				
nach 10 sec	220	217	221	219
20 sec	270	268	268	270
30 sec	300	301	300	302
60 sec	335	337	337	336
2) Zentralklarheit	2	2	2	1
3) Preßverhalten	1	1	2	2
A = Ilvericher Faulschlamm      B = Neersener Faulschlamm pH : 7,2      TS: 5,1 %      Asche: 62,5 %      pH: 7,7      TS: 5,3 %      Asche: 56,7 %				

Beispiel Nr.	Erfindung 5	Erfindung 6	Erfindung 7	Erfindung 8
Flockungsmittel kat. Komponente Mol % Quotient ( $\eta$ /Molverhältnis) Lösungs-Konz. % Zugabemenge (ppm) Schlammart Konditionierung Rührgeschw. (UPM) Rührdauer (sec) aufgen. Leistung ( $W/m^3$ ) Flockengröße 1) Filtratmenge (ml) nach 10 sec 20 sec 30 sec 60 sec 2) Zentralklarheit 3) Preßverhalten	DMAPAA. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> 40 270 0,1 140 C 750 10 3.900 2 267 315 337 362 3 2	DMAPAA. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> 40 270 0,1 140 C 240 60 400 1 264 313 332 365 2 2	DMAPAA. CH <sub>3</sub> CL 80 230 0,1 150 D 750 10 3.900 3 165 222 245 295 3 3	DMAPAA. CH <sub>3</sub> CL 80 230 0,1 150 D 240 10 400 2 168 221 247 293 3 3
<p>C = Krefelder Mischschlamm (Primär + Überschußschlamm) D = Überschußschlamm</p> <p>pH : 7,1      pH : 7,3  TS : 4,4 %      TS : 4,1 %  Asche : 30,5 %      Asche : 23,7 %</p>				

022863

Beispiel Nr.	Erfindung 9	Erfindung 10	Vergleich 11	Vergleich 12
Flockungsmittel kat. Komponente	DMA PAA · HCL	DMA PAA · HCL	DMAEA · HCL	DMAEA · HCL
Mol %	20	20	20	20
Quotient ( $\eta$ /Molverhältnis)	249	245	270	490
Lösungs-Konz. %	0,1	0,1	0,1	0,1
Zugabemenge (ppm)	160	160	160	160
Schlammart	A	A	A	A
Konditionierung				
Rührgeschw. (UPM)	750	240	240	750
Rühdauer (sec)	10	60	60	10
aufgen. Leistung (W/m <sup>3</sup> )	3.900	400	400	3.900
Flockengröße	2	1	5	5
1) Filtratmenge (ml)				
nach 10 sec	230	228	50	45
20 sec	281	278	65	61
30 sec	312	300	78	76
60 sec	339	337	110	109
2) Zentralklarheit	2	1	5	5
3) Preßverhalten	1	1	5	5

0228637

Beispiel Nr.	Erfindung 13	Vergleich 14	Vergleich 15	Vergleich 16
Flockungsmittel kat. Komponente	DMAEAA. CH <sub>3</sub> CL	DMAEA. CH <sub>3</sub> CL	DMAEA-HCL	DMAEA-HCL
Mol %	30	30	20	20
Quotient (η/Molver- hältnis)	260	470	270	270
Lösungs-Konz. %	0,1	0,1	0,1	0,1
Zugabemenge (ppm)	120	120	160	160
Schlammart	E	E	A	A
Konditionierung	750	750	750	240
Rührgeschw. (UPM)	10	10	10	60
Rührdauer (sec.)	3.900	3.900	3.900	400
aufgen. Leistung (W/m <sup>3</sup> )	2	4	4	2
Flockengröße				
1) Filtratmenge (ml)				
nach 10 sec	165	90	170	215
20 sec	215	123	218	267
30 sec	250	148	245	298
60 sec	298	195	292	334
2) Zentralklarheit	3	5	3	3
3) Preßverhalten	2	4	4	2
E = Stuttgarter Mischschlamm (Faulschlamm + Überschußschlamm)				
pH-Wert: 9,2    Asche: 45,7 %				
TS : 4,3 %    Temperatur: 70 °C				

Beispiel Nr.	Vergleich 17	Vergleich 18	Vergleich 19	Vergleich 20
Flockungsmittel kat. Komponente		DMAEA · HCL	DMAEA · HCL	DMAEA · HCL
Mol %	20	20	20	20
Quotient (Molverhältnis)	490	490	150	150
Lösungs-Konz. %	0,1	0,1	0,1	0,1
Zugabemenge (ppm)	160	160	160	160
Schlammart	A	A	A	A
Konditionierung	750	240	750	240
Rührgeschw. (UPM)				
Rührdauer (sec.)	10	60	10	60
aufgen. Leistung (W/m <sup>3</sup> )	3.900	400	3.900	400
Flockengröße	2	1	4	3
1) Filtratmenge (ml)				
nach 10 sec	222	165	167	162
20 sec	271	216	215	211
30 sec	302	242	243	238
60 sec	335	289	291	287
2) Zentralklarheit	2	2	4	3
3) Pressverhalten	2	5	3	3

0228637



Beispiel 1) und 2) zeigen, daß ein Dimethylamino-propylacrylamid-Polymerisat mit einem Quotienten ( $\eta$  /Molverhältnis) von 245 sowohl nach Konditionierung unter Anwendung eines hohen Leistungseintrags als auch eines niedrigen Leistungseintrags ausgezeichnete Entwässerungsergebnisse ergibt.

Im Vergleich dazu zeigten die Vergleichsbeispiele 15 - 18, daß Copolymerisate, die auf DMAEA basieren, in Abhängigkeit vom Quotienten ( $\eta$  /Molverhältnis) entweder nur unter schwach energetischen oder nur unter stark energetischen Konditionierungsbedingungen gut zu bewertende Filtrationseigenschaften besitzen. Ein DMAEA-Polymer mit einem Quotienten von 160 zeigt bei einem Leistungseintrag von  $3.900 \text{ W/m}^3$  ein ungenügendes Ergebnis, bei Anwendung von  $400 \text{ W/m}^3$  ist es dem DMAPAA-Copolymerisat vergleichbar. Hat das DMAEA-Polymer dagegen einen Quotienten von 490, spricht es nur bei hohen Leistungseinträgen um  $3.900 \text{ W/m}^3$  an und versagt bei niedrigeren Leistungsbeträgen. Grund dafür ist die Ausbildung von großen Flocken mit einem ungünstigen Wasserrückhaltevermögen.

Vergleichsbeispiele 19) und 20) belegen, daß beim Unterschreiten des Quotienten ( $\eta$  /Molverhältnis) unter den erfindungsgemäßen Bereich die Effektivität der DMAPAA-Polymeren absinkt.

In den Beispielen 3) und 4) wird das universelle Verhalten von DMAPAA-Copolymeren für schwächer kationische Copolymerisate mit 4 Mol% DMAPAA-Anteil belegt. Die Prüfung erfolgte hier an einem Faulschlamm,

der bevorzugt auf schwach kationische Polymere anspricht.

Ein Mischschlamm aus Primär- und Überschußschlamm, der bevorzugt auf höher kationische Produkte anspricht, wurde in den Beispielen 5) und 6) verwendet. Auch hier spricht das DMAPAA-Polymer mit 40 Mol % kationischem Anteil gleichermaßen gut an.

Die Beispiele 7) und 8) wurden mit einem reinen biologischen Überschußschlamm durchgeführt. Das verwendete DMAPAA-Polymerisat hat einen Anteil von 80 Mol % kationischer Komponente. Sowohl bei schwachen wie auch bei starken Konditionierbedingungen wurden vergleichbar gute Ergebnisse erzielt.

In den Beispielen 9) bis 12) wird die Lagerbeständigkeit der 0,1 %igen Polymerlösung von DMAPAA-Polymeren in Vergleich zum entsprechenden Polymer auf Basis DMAEA nachgewiesen. Nach 24 h sind die DMAPAA-Polymerisate (Erfindungsbeispiele 9 und 10) eher noch effektiver als die frischen Lösungen, während die Polymerisate auf Basis DMAEA (Vergleichsbeispiele 11 und 12) nach 24 h keinerlei Aktivität aufweisen.

Beispiel 13) und Vergleichsbeispiel 14) demonstrieren das Verhalten von DMAPAA-Polymer im Vergleich zum DMAEA-Polymer an einem alkalisch eingestellten Schlamm. Der hohe pH-Wert resultiert aus einer Brüdenrückführung von der der Entwässerung nachgeschalteten Schlamm Trocknungsanlage.

## P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Wasserlösliche pulverförmige kationische Polyelektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Copolymeren von Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid bestehen, bei denen

a) das Dimethylaminopropylacrylamid mit Mineralsäuren neutralisiert oder quarterniert ist,

b) der Quotient aus Grenzviskosität der Copolymeren und dem Molverhältnis von Acrylamid zu Dimethylaminopropylacrylamid größer als 200 ist und

c) der Anteil an kationischen Monomeren im Copolymeren zwischen 4 und 80 Mol % beträgt.

2. Verfahren zum Entwässern von Klärschlämmen unter Verwendung von Copolymeren aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid in Form von verdünnten wässrigen Lösungen als Flockungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymere aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid verwendet werden, bei denen

a) das Dimethylaminopropylacrylamid mit Mineralsäuren neutralisiert oder quarterniert ist,

b) der Quotient aus Grenzviskosität der Copolymeren und dem Molverhältnis von Acrylamid zu Dimethylaminopropylacrylamid größer als 200 ist und

c) der Anteil des kationischen Monomeren im Copolymeren zwischen 4 und 80 Mol % beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Flockungsmittel Copolymere verwendet werden, die durch Copolymerisation von Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylamid erhalten worden sind, das im wesentlichen frei von bifunktionellen Verbindungen ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Copolymerisation verwendete Dimethylaminopropylacrylamid nicht mehr als 30 ppm an bifunktionellen Verbindungen enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere in Form von wässrigen Lösungen einer Konzentration von 0,1 bis 0,3 % verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrigen Lösungen des Flockungsmittels durch Auflösen der festen Copolymeren erhalten worden sind.
7. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen pulverförmigen kationischen Polyelektrolyten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Dimethylaminopropylacrylamid zunächst mit Mineralsäuren neutralisiert oder in Quarternierungsprodukte mit mineralsauren Anion überführt, danach die so erhaltene wässrige Lösung des kationisierten Monomeren mit anteiligen Mengen Acrylamid vermischt, die erhaltene Monomerenmischung zu Copolymerisaten mit einem Quotienten aus Viskosität und molarem Anteil an kationischer Komponente von größer als 200 polymerisiert, trocknet und zerkleinert.

DR.-ING. GERALD KLÖPSCH  
PATENTANWALT

Zugelassener Vertreter beim Europäischen Patentamt  
Professional Representative before the European Patent Office  
Mandataire agréé près l'Office Européen des Brevets

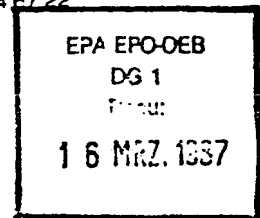
AN GRD 38 ST. MARTIN 8  
D 5000 KÖLN 1  
0228637

Telefon: (02 21) 23 83 48 + 24015 53  
Telegramme: Marspatent  
Telex: 8 882 336  
Telefax: 24 67 22

Dr.-Ing. Gerald Klöpsch · An Groß St. Martin 8 · 5000 Köln 1

PER EINSCHREIBEN

An das  
Europäische Patentamt  
Erhardtstr. 27  
8000 München 2



Ihr Zeichen

Ihre Nachricht vom

Mein Zeichen  
KI/we/521

Datum  
5.03.1987

20.03.87  
H. W. CASPELHE

Betrifft:

Europäische Patentanmeldung 86 117.354.0

Chemische Fabrik Stockhausen GmbH

R 88

In der Anlage werden Druckzeichnungen zu oben genannter Anmeldung eingereicht.

Es wird gebeten, die offensichtlichen Schreibfehler zur Figurenbeschreibung auf Seite 8 zu korrigieren:

2.Absatz, 1.Zeile "...in das Prüfgefäß (1) mit abnehmbaren Deckel (2) gegeben ..."

3.Absatz, 2.Zeile "...wird auf ein Sieb (6) ..."

Der Patentanwalt

Zum Zwecke der Veröffentlichung,

Neu eingereicht / Newly filed  
Nouvellement déposé

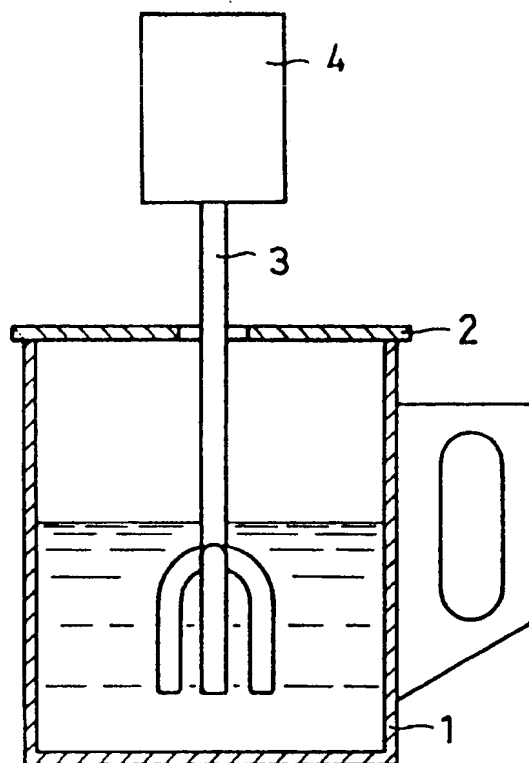


FIG. 1

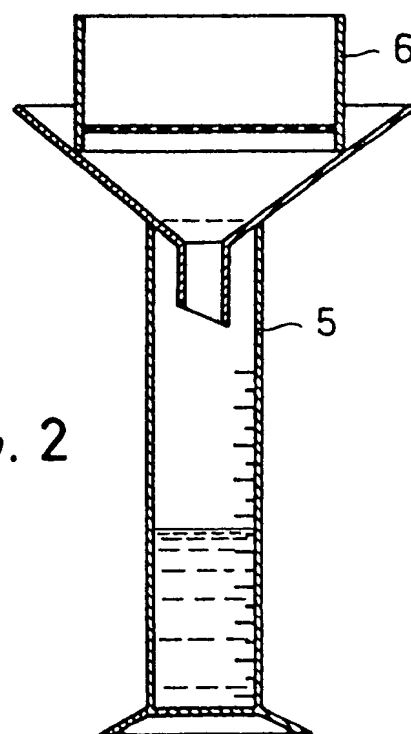


FIG. 2